

t 2/7

2/7/1

DIALOG(R)File 351: Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0006605803

WPI Acc no: 1993-094866/199312

XRAM Acc no: C1993-041924

Patent Assignee: BASF AG (BADI)

Inventor: HUNGENBERG K; KERTH J; MUELLER P; SCHLUND R

Patent Family (1 patents, 20 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
DE 4130429	A1	19930318				199312	B
WO 1993006145	A1	19930401	WO 1992EP2040	A	19920904	199314	E

Priority Applications (no., kind, date): DE 4130429 A 19910913

Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
DE 4130429	A1	DE	8	0	
WO 1993006145	A1	DE	25	0	
National Designated States,Original	BR JP KR RU US				
Regional Designated States,Original	AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL SE				

Alerting Abstract WO A1

The copolymers (I) are prepd. in gas phase at -50 to +300 deg.C and 1-1000 bar in presence of a metallocene catalyst system (II) by (1) preparing in a first stage a matrix (A) from an alkene homo- or copolymer with max. comonomer proportion 10% (all pts. wt.) on matrix (A); (2) reacting in a second stage in presence of matrix (A); (B1) 0.5-97% of at least one alkene with 3 or more C; (B2) 3-99.5% ethylene; to form 5-55% of copolymer phase (B).

USE/ADVANTAGE - Prepn. of e.g., films, pipes, coatings, fibres, hollow articles, injection moulded articles, shaped parts for motor vehicle construction. Method avoids time-consuming intermediary release of pressure on conveying polymer first obtd. into second reactor, amt. of C-2 fraction in first part is not limited (c.f. EP-433990).



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 30 429 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 30 429.2
㉔ Anmeldetag: 13. 9. 91
㉕ Offenlegungstag: 18. 3. 93

㉑ Int. Cl. 5:
C 08 F 297/08
C 08 F 4/642
C 08 F 4/646
C 08 F 4/68
C 08 L 53/00
C 08 L 23/10
D 01 F 6/30
// C 08 F 4/58 (C 08 L
23/10, 23:12,
23:14) C 08 J 5/18,
5/00, B 29 C 47/00,
45/00, B 29 K 23:00,
B 29 L 7:00, 23:22,
22:00, 31:30

DE 41 30 429 A 1

㉑ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:
Schlund, Rüger, Dr., 6800 Mannheim, DE; Müller,
Patrik, Dr., 6750 Kaiserslautern, DE; Kerth, Jürgen,
Dr., 6719 Carlsberg, DE; Hungenberg, Klaus-Dieter,
Dr., 6943 Birkenau, DE

㉓ Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymerisaten auf der Basis von Alk-1-enen

- ㉓ Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart eines Metallocenkatalysatorsystems in der Gasphase bei Temperaturen von -50 bis 300°C und Drücken von 1 bis 1000 bar
- a) in einer ersten Stufe 45 bis 95 Gew.-% einer Matrix A) aus einem Alk-1-en-Homo- oder Copolymerisats mit einem Comonomerenanteil von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Matrix A) herstellt
 - und
 - b) in einer zweiten Stufe in Anwesenheit der nach a) hergestellten Matrix A)
 - b₁) 0,5 bis 97 Gew.-% mindestens eines Alk-1-ens mit mindestens 3 C-Atomen
 - und
 - b₂) 3 bis 99,5 Gew.-% Ethylen
- zu 5 bis 55 Gew.-% einer Copolymerphase B) umsetzt.

DE 41 30 429 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymerisaten.

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung der so erhaltenen mehrphasigen Blockcopolymerisate zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die hierbei erhältlichen Fasern, Folien und Formkörper aus den so erhaltenen mehrphasigen Blockcopolymerisaten als wesentliche Komponente.

Mehrphasige Blockcopolymerisate finden aufgrund ihres Eigenschaftsprofils in weiten Bereichen Verwendung, beispielsweise im Fahrzeugbau, bei der Herstellung schlagzähmodifizierter Gebrauchsgegenstände wie Hartschalenkoffer oder Kunststoffvorratsgefäßen sowie zur Herstellung von Bürofolien.

Aus der DE-A 38 27 565 und der DE-A 40 01 157 sind Copolymerisate auf der Basis von Propylen und Ethylen bekannt, die mit Titan-Trägerkatalysatoren hergestellt werden. Diese Copolymerisate weisen jedoch eine breite Molekulargewichtsverteilung auf, die aus verarbeitungstechnischen Gründen unerwünscht ist.

Die EP-A 4 33 990 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polypropylenformmassen, wobei zur Polymerisation ein Metallocenkatalysator verwendet wurde und in der ersten Stufe des zweistufigen Verfahrens ein kristallines Propylenpolymer in flüssigem Monomeren hergestellt wurde.

Dieses Verfahren benötigt jedoch eine aufwendige Zwischenentspannung beim Überführen des Polymerisates in den zweiten Reaktor und zudem ist der C₂-Anteil in der ersten Stufe begrenzt, was zur Folge hat, daß das Monomergemisch flüssig sein muß.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, diesen Nachteil zu beseitigen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymerisaten gefunden, wobei man in Gegenwart eines Metallocenkatalysatorsystems in der Gasphase bei Temperaturen von -50 bis 300°C und Drücken von 1 bis 1000 bar

- a) in einer ersten Stufe 45 bis 95 Gew.-% einer Matrix A) aus einem Alk-1-en-Homo- oder Copolymerisats mit einem Comonomerenanteil von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Matrix A) herstellt und
 - b) in einer zweiten Stufe in Anwesenheit der nach a) hergestellten Matrix A)
 - b₁) 0,5 bis 97 Gew.-% mindestens eines Alk-1-ens mit mindestens 3 C-Atomen und
 - b₂) 3 bis 99,5 Gew.-% Ethylen
- zu 5 bis 55 Gew.-% einer Copolymerphase B) umsetzt.

Weiterhin wurde die Verwendung der so erhaltenen mehrphasigen Blockcopolymerisate zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die hierbei erhältlichen Fasern, Folien und Formkörper gefunden.

Als Komponente A) enthalten die mehrphasigen Blockcopolymerisate 45 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 90 Gew.-% einer Matrix eines Alk-1-en-Homo- oder Copolymerisats mit einem Comonomerenanteil von bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 4 Gew.-%, bezogen auf die Matrix.

Von den Alk-1-en sind diejenigen bevorzugt, die 3 bis 5 C-Atome aufweisen, insbesondere Propylen. Als Comonomere sind Alkene mit 2 bis 10 C-Atomen zu nennen, insbesondere Alk-1-ene. Im bevorzugten Fall einer Matrix aus Propylen-Copolymerisat werden als Comonomere beispielsweise Ethylen, Butene, Pentene, Hexene, Heptene, Octene oder deren Mischungen verwendet, insbesondere Ethylen und But-1-en. Besonders bevorzugt sind jedoch Propylen-Homopolymerisate.

Als Komponente B) enthalten die mehrphasigen Blockcopolymerisate 5 bis 55 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 45 Gew.-% einer Copolymerphase, aufgebaut aus

- b₁) 0,5 bis 97 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 90 Gew.-%, insbesondere 45 bis 80 Gew.-% mindestens eines Alk-1-ens mit mindestens 3 C-Atomen
- b₂) 3 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 65 Gew.-%, insbesondere 20 bis 55 Gew.-% Ethylen.

Die als Komponente b₁) eingesetzten Alk-1-en mit mindestens 3 C-Atomen sind beispielsweise C₃- bis C₁₀-Alk-1-ene, bevorzugt Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en und Oct-1-en. Besonders bevorzugt ist Propylen, das auch in Mischungen mit C₄- bis C₁₀-Alk-1-enen eingesetzt werden kann, beispielsweise mit But-1-en.

Weiterhin können die mehrphasigen Blockcopolymerisate als Komponente C) eine von B) verschiedenen Copolymerphase, aufgebaut aus

- c₁) 20,1 bis 99,9 Gew.-% bevorzugt 60 bis 99 Gew.-%, mindestens eines Alk-1-ens mit mindestens 3 C-Atomen
- c₂) 0,1 bis 79,9 Gew.-% bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, Ethylen, wobei die Menge an b₂) größer ist als an c₂), enthalten.

Für die Komponente c₁) gilt das vorstehend für die Komponente b₁) Gesagte, worauf hier zur Vermeidung von Wiederholungen verwiesen wird.

Wenn die Komponente C) in den mehrphasigen Blockcopolymerisaten enthalten ist, so in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, wobei die Summe der Komponenten A), B) und C) 100 Gew.-% nicht überschreitet.

Bevorzugt sind jedoch mehrphasige Blockcopolymerisate, die aus den Komponenten A) und B) bestehen.

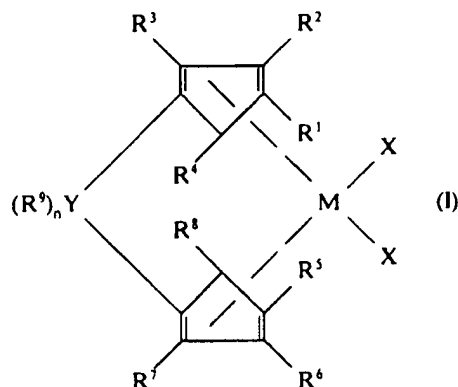
Die mehrphasigen Blockcopolymerisate werden durch Reaktion in Gegenwart von Metallocenkatalysatorsysteme erhalten.

Geeignete Metallocenkatalysatorsysteme enthalten als aktiven Bestandteil u. a. eine Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal. Vorzugsweise werden dabei solche Komplexverbindungen verwendet, bei denen das Metallatom über n-Bindungen mit ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffatomen verbunden ist, beispielsweise Cyclopentadienyl-, Fluorenyl- oder Indenylgruppen. Weiterhin sind die bevorzugt eingesetzten Komplexverbindungen dadurch gekennzeichnet, daß das Metallatom noch mit weiteren Liganden, insbesondere mit Fluor, Chlor, Brom, Jod oder einem C₁- bis C₈-Alkyl, beispielsweise einer Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe, verknüpft sein kann. Besonders geeignete Komplexverbindungen enthalten dabei insbesondere Chlor oder Brom.

Nur beispielsweise sei hier auf die EP-A 1 29 368, EP-A 4 07 870, EP-A 4 13 326, EP-A 3 99 347 und DE-A 39 29 693 verwiesen, in denen geeignete Metallocenkatalysatorsysteme beschrieben sind.

Als bevorzugt haben sich Metallocenkatalysatorsysteme erwiesen, die als aktive Bestandteile

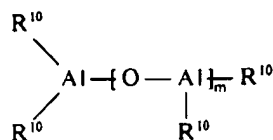
a) einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I



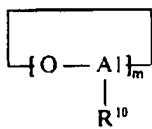
in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹ bis R⁸ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7gliedriges-Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₆-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste R⁴ und R¹, R¹ und R², R² und R³, R⁸ und R⁵, R⁵ und R⁶ oder R⁶ und R⁷ gemeinsam für ungesättigte, 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, R⁹ C₁- bis C₈-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Lanthanide, Y Silicium, Germanium, Zinn, Schwefel, Kohlenstoff, X Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₁- bis C₁₀-Alkoxy und n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

b) sowie eine offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindung der allgemeinen Formel II bzw. III



(II)



(III)

wobei R¹⁰ eine C₁- bis C₁₀-Alkylgruppe bedeutet und m für eine Zahl von 5 bis 30 steht, enthalten.

Bei den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel I sind diejenigen bevorzugt, bei denen

R¹ und R⁵ gleich sind und für Wasserstoff oder C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen stehen,
R⁴ und R⁸ gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen
R², R³, R⁶ und R⁷ die Bedeutung
R³ und R⁷ C₁- bis C₄-Alkyl
R² und R⁶ Wasserstoff
haben oder zwei benachbarte Reste R² und R³ sowie R⁶ und R⁷ gemeinsam für ungesättigte, 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,
R⁹ für C₁- bis C₈-Alkyl,
M für Zirkonium oder Hafnium,
Y für Silicium, Schwefel oder Kohlenstoff und
X für Chlor oder Brom stehen.

Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u. a.

- Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Methylethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 5 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-dimethylzirkonium,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-ethylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 10 Dimethylsilandiylbis(-2-tert.-butylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,
 Dimethylsulfidbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 15 Dimethylsilandiylbis(-2-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid und
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid.
- 20 Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe können ebenfalls eingesetzt werden. Die Synthese derartiger
 Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entspre-
 chend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium,
 Vanadium, Niob oder Tantal, bevorzugt ist. Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u. a. im
 Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359 – 370 beschrieben.
- 25 Neben der Komplexverbindung enthalten die Metallocenkatalysatorsysteme in der Regel noch oligomere
 Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel II oder III, wobei R^{10} bevorzugt für Methyl- oder Ethylgrup-
 pen und m bevorzugt für eine Zahl von 10 bis 25 steht.
- Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer
 Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u. a. in der EP-A 2 84 708 und der US-A 47 94 096 beschrieben.
- 30 In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich
 langer, sowohl linear als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die
 Alumoxanverbindung kann außerdem noch Trialkylaluminiumverbindungen enthalten, deren Alkylgruppen
 jeweils 1 bis 8 C-Atome aufweisen, beispielsweise Trimethyl-, Triethyl- oder Methyl-diethylaluminium.
- Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des
 Periodensystems und die oligomere Alumoxanverbindung in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare
 35 Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren Alumoxanverbindung und dem Übergangsmetall aus der
 Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems im Bereich von 10:1 bis
 $10^6:1$, insbesondere im Bereich von 10:1 bis $10^4:1$ liegt.
- Bei den erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymerisaten werden nun
 40 in Gegenwart eines Metallocenkatalysatorsystems in der Gasphase bei Temperaturen von -50 bis 300°C und
 Drücken von 1 bis 1000 bar in einer ersten Stufe die, die Komponente A) bildenden Monomere umgesetzt, in
 einer zweiten Stufe werden in Anwesenheit der so erhaltenen Komponente A) die, die Komponente B) bilden-
 den Monomeren umgesetzt und gegebenenfalls werden in einer weiteren Stufe, die sich an die erste oder zweite
 Stufe anschließt, bevorzugt jedoch an die zweite Stufe, die, die Komponente C) bildenden Monomeren umge-
 45 setzt.
- Bevorzugt wird das einmal gewählte Metallocenkatalysatorsystem in allen Reaktionsstufen beibehalten.
- Das Verfahren kann in den üblichen, für die Polymerisation von Alk-1-enen verwendeten Reaktoren entweder
 absatzweise oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind u. a. kontinuierlich
 betriebene Rührkessel, wobei man meistens eine Rührkesselskaskade einsetzt. Für die Reaktion in der Gasphase
 50 enthalten die Reaktoren i.a. ein Festbett aus feinteiligem Polymerisat, welches üblicherweise durch Rühren in
 Bewegung gehalten wird.
- Vor der Polymerisation wird zunächst die Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des
 Periodensystems mit der oligomeren Alumoxanverbindung vermischt, wodurch sich ein aktiviertes Katalysator-
 system bildet. Die Dauer dieses Aktivierungsschrittes beträgt üblicherweise 1 bis 120 Minuten, vorzugsweise 10
 55 bis 100 Minuten. Die Vermischung wird bevorzugt in der Weise durchgeführt, daß man die Komplexverbindung
 mit einer Lösung der oligomeren Alumoxanverbindung in einem inerten Lösungsmittel, beispielsweise in Benzol,
 Toluol, Hexan, Heptan oder deren Mischungen, bei Temperaturen von 0 bis 50°C in Kontakt bringt.
- Anschließend kann die dabei erhältliche Lösung auf einem feinteiligen Polymerisat aufgebracht werden.
 Dabei wird in einem ersten Schritt das feinteilige Polymerisat mit der aus dem Aktivierungsschritt erhältlichen
 60 Lösung aus der oligomeren Alumoxanverbindung und der Komplexverbindung vereinigt und 1 bis 120 Minuten,
 insbesondere 10 bis 60 Minuten, lang bei einer Temperatur von 10 bis 50°C gerührt. Danach wird in einem
 zweiten Schritt das Lösungsmittel durch Verdampfen entfernt, so daß ein festes, geträgertes Katalysatorsystem
 isoliert werden kann. Vorzugsweise verwendet man zur Herstellung des Katalysatorsystems feinteilige Polyme-
 risate mit einer durchschnittlichen Korngrößenverteilung von $0,01$ bis $1,0$ mm, insbesondere von $0,1$ bis $0,5$ mm.
- 65 In einer ersten Polymerisationsstufe a) werden nun die, die Komponente A) bildenden Monomeren in Gegen-
 wart des Metallocenkatalysatorsystems umgesetzt, wobei das Molverhältnis von Aluminium zu Nebengruppen-
 metall i.a. $10^6:1$ bis $1:1$, bevorzugt $10^4:1$ bis $10^2:1$ beträgt. Hierbei hat es sich als günstig erwiesen, wenn zu den, die
 Komponente A) bildenden Monomeren, nochmals oligomere Alumoxanverbindungen in einem inerten Lösungs-

mittel zugesetzt werden. Für die Reaktion in der Gasphase haben sich Drücke von 20 bis 40 bar, bevorzugt 25 bis 35 bar, Temperaturen von 60 bis 90°C, bevorzugt 65 bis 85°C und mittlere Verweilzeiten von 1 bis 5 Stunden, bevorzugt von 1,5 bis 4 Stunden als geeignet erwiesen. Vorzugsweise wird das Verhältnis zwischen dem Partialdruck des Alk-1-ens und dem gegebenenfalls vorhandenen Comonomeren auf 10:1 bis 500:1, insbesondere auf 15:1 bis 100:1 eingestellt.

Ein bevorzugtes Verfahren besteht darin, daß die Lösung aus Komplexverbindung und oligomere Alumoxanverbindung im inerten Lösungsmittel mit flüssigen Monomeren versetzt wird und bei Temperaturen von 0 bis 100°C, insbesondere von 20 bis 30°C und Drücke von 0,1 bis 100 bar, insbesondere von 0,1 bis 1 bar, 0,1 bis 100 min, insbesondere 1 bis 10 min gerührt wird. Vorzugsweise werden hierbei die flüssigen Monomeren zuerst mit weiterer oligomerer Alumoxanverbindung und weiterem inerten Lösungsmittel versetzt und anschließend die Lösung aus Komplexverbindung und oligomerer Alumoxanverbindung in inerten Lösungsmittel zugegeben. Aus der so erhaltenen Suspension von Katalysatorsystem in flüssigen Monomeren wird das flüssige Monomer bei Temperaturen von 0 bis 100°C verdampft und die erste Polymerisationsstufe in der Gasphase durchgeführt.

Nach Beendigung der Reaktion wird i.a. die Komponente A) zusammen mit dem Katalysator aus der ersten Polymerisationsstufe ausgetragen und in die zweite Polymerisationsstufe eingeführt, wo ein Gemisch aus mindestens einem Alk-1-en mit mindestens 3 C-Atomen und Ethylen hinzupolymerisiert wird. Hierbei arbeitet man üblicherweise bei einem Druck von 5 bis 25 bar, bevorzugt von 7 bis 20 bar, bei einer Temperatur von 30 bis 80°C, bevorzugt von 50 bis 75°C und bei einer Verweilzeit von 15 bis 240 Minuten, bevorzugt von 20 bis 180 Minuten.

Für den besonders bevorzugten Fall, daß als Komponente b₁) Propylen eingesetzt wird, liegt das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Propylen und Ethylen im Bereich von 0,5:1 bis 20:1, insbesondere im Bereich von 0,5:1 bis 10:1. Für den Fall, daß ein Gemisch aus Propylen und einem C₄- bis C₁₀-Alk-1-en Ethylen copolymerisiert wird, liegt das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Ethylen und dem C₄- bis C₁₀-Alk-1-en im Bereich von 2:1 bis 100:1, insbesondere im Bereich von 5:1 bis 50:1.

Zu diesem Copolymerisat aus den Komponenten A) und B) kann nun in einer dritten Stufe eine weitere, von der Komponente B) verschiedene Copolymerphase C) hinzupolymerisiert werden. In der Regel arbeitet man hier bei einem Druck von 2 bis 20 bar, bevorzugt von 5 bis 18 bar, bei einer Temperatur von 30 bis 80°C, bevorzugt von 50 bis 75°C und bei einer Verweilzeit von 15 bis 240 Minuten, bevorzugt von 20 bis 180 Minuten.

Für den besonders bevorzugten Fall, daß als Komponente c₁) Propylen eingesetzt wird, liegt das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Propylen und Ethylen im Bereich von 0,05:1 bis 20:1, insbesondere im Bereich von 0,05:1 bis 3:1. Für den Fall, daß ein Gemisch aus Propylen und einem C₄- bis C₁₀-Alk-1-en sowie Ethylen copolymerisiert wird, liegt das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Ethylen und dem C₄- bis C₁₀-Alk-1-en im Bereich von 0,5:1 bis 1000:1, insbesondere im Bereich von 5:1 bis 100:1.

Für den Fall, daß sich die Polymerisation der Copolymerphase C) an die erste Polymerisationsstufe a) anschließt und dann zu diesem Copolymerisat aus den Komponenten A) und C) die Komponenten B) hinzupolymerisiert wird, bleiben die Reaktionsbedingungen für die zweite und dritte Stufe erhalten, nur die Komponenten B) und C) werden vertauscht.

Das Molekulargewicht der dabei erhältlichen Polymerisate kann wie üblich durch Zugabe von Reglern, insbesondere von Wasserstoff kontrolliert werden. Weiterhin ist es möglich, Inertgase wie Stickstoff oder Argon mitzuverwenden.

Die mittleren Molmassen (Gewichtsmittelwert) der mehrphasigen Blockcopolymerisate liegen zwischen 10 000 und 500 000, die Schmelzflußindices zwischen 0,1 bis 100 g/10 min, vorzugsweise zwischen 0,2 bis 10 g/10 min, jeweils gemessen nach DIN 53 735 bei 230°C und 2,16 kg. Der Schmelzflußindex entspricht dabei der Menge an Polymerisat, die innerhalb von 10 Minuten aus der nach DIN 53 735 genormten Prüfvorrichtung bei einer Temperatur von 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg ausgepreßt wird. Aus verfahrenstechnischer Sicht ist es außerdem vorteilhaft, daß die Schüttdichten der aus der zweiten Polymerisationsstufe ausgetragenen Copolymerisate nicht niedriger sind als die aus der ersten Polymerisationsstufe erhaltenen Polymerisate, und daß die Schüttdichten der aus der gegebenenfalls dritten Stufe ausgetragenen Copolymerisate nicht niedriger sind als die aus der zweiten Stufe erhaltenen Copolymerisate.

Aufgrund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Blockcopolymerisate u. a. zur Herstellung von Folien, Rohren, Belägen, Fasern, Hohlkörpern, Spritzgußartikeln und von Formteilen für den Fahrzeugbau.

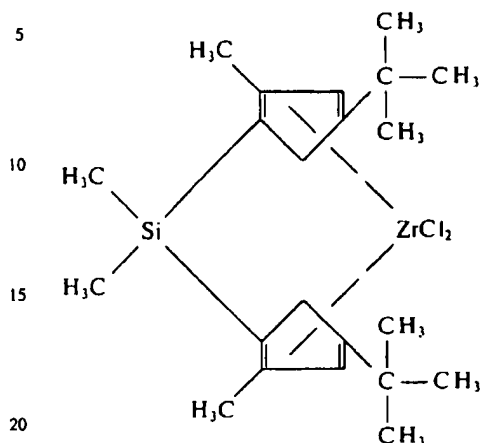
Beispiele

Beispiele 1 und 2

Herstellung von Blockcopolymerisaten aus Propylen und Ethylen.

Beispiel 1

9,7 mg Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid



wurden in 6,22 ml 1,6-molarer Methylaluminoxan/Toluol-Lösung gelöst und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt (Mol-Verhältnis Al:Zr = 500 : 1). In einen 10-l-Stahlautoklaven wurden 4 l flüssiges Propylen einkondensiert und mit 18,7 ml 1-molarer Methylaluminoxan/Toluol-Lösung 2 Minuten bei Raumtemperatur und einem Druck von 12 bar gerührt. Anschließend wurde hierzu die Lösung aus Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid und Methylaluminoxan in Toluol zugegeben und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das flüssige Propylen wurde in den gasförmigen Zustand übergeführt und bei 70°C und 28 bar in der Gasphase 1,5 Stunden polymerisiert. Dann wurden in einer zweiten Polymerisationsstufe Propylen und Ethylen hinzupolymerisiert. Hierzu wurde der Druck auf 7,5 bar entspannt, mit Ethylen auf 15 bar erhöht und anschließend wieder auf 9,5 bar abfallen lassen. Es wurde abwechselnd Propylen und Ethylen hinzupolymerisiert, so daß sich ein Gewichtsverhältnis von Propylen (Komponente b₁) zu Ethylen (Komponente b₂) von 50 zu 50 ergab. Die Reaktion wurde 30 Minuten bei 70°C in der Gasphase durchgeführt.

Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 wurden 8,9 mg Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid in 5,7 ml 1,6-molarer Methylaluminoxan/Toluol-Lösung gelöst und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt (Mol-Verhältnis Al:Zr = 500:1). Hierzu wurden 1 g Polypropylen-Grieß mit einem Korndurchmesser von kleiner als 0,125 mm gegeben, diese Suspension 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Dann wurden 1,33 g dieses Katalysatorsystems zu einer Mischung aus 20 g Polypropylen und einer Suspension von 810 mg Methylaluminoxan in 50 ml Heptan in einen 10-l-Stahlautoklaven gegeben. Das Propylen wurde bei 70°C und 28 bar in der Gasphase 105 Minuten polymerisiert.

Anschließend wurden in einer zweiten Polymerisationsstufe 25 Minuten lang Propylen und Ethylen, wie in Beispiel 1 beschrieben, hinzupolymerisiert.

Die Zusammensetzungen und Eigenschaften der mehrphasigen Blockcopolymerisate sind in der Tabelle zusammengestellt.

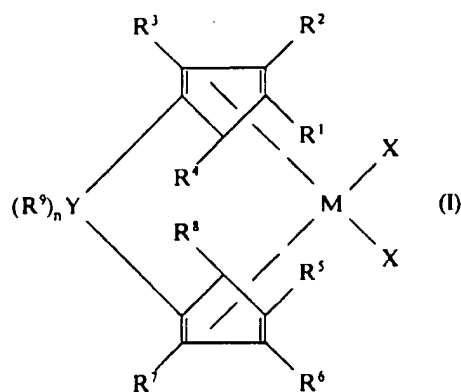
Die Viskosität wurde mittels eines Viskosimeters nach Ubbelohde bestimmt, der Gewichtsmittelwert M_w und der Zahlenmittelwert M_n durch Gelpermeationschromatographie und der Schmelzpunkt durch DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry).

Tabelle

	Beispiel 1	Beispiel 2	
Gesamtmenge an Al [mmol]	39,8	23,5	5
Gesamt-Mol-Verhältnis Al : Zr	2000 : 1	1300 : 1	
Menge an Propylen (Komponente A)) [Gew.-%]	80	81	
Menge an Propylen/Ethylen-Copolymer (Komponente B)) [Gew.-%]	20	19	
Menge an Propylen (Komponente b ₁)) [Gew.-%]	10	9,5	10
Menge an Ethylen (Komponente b ₂)) [Gew.-%]	10	9,5	
Produktivität [g Blockcopolymerisat/g Zr]	408 141	474 874	
Produktivität [g Blockcopolymerisat/g Zr-Verbindung]	79 290	88 764	
Produktivität [g Blockcopolymerisat/g Gesamtkat.]	320	578	
Ausbeute [g]	740	790	15
Viskosität [dl/g]	0,41	0,36	
Gewichtsmittelwert \bar{M}_w	37 901	36 260	
Zahlenmittelwert \bar{M}_n	16 427	18 579	
$\bar{M}_w : \bar{M}_n$	2,31	1,95	
Schmelzpunkt [°C]	152,5	153,5	20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymerisaten, **dadurch gekennzeichnet**, daß man in Gegenwart eines Metallocenkatalysatorsystems in der Gasphase bei Temperaturen von - 50 bis 300°C und Drücken von 1 bis 1000 bar
 - a) in einer ersten Stufe 45 bis 95 Gew.-% einer Matrix A) aus einem Alk-1-en-Homo- oder Copolymerisat mit einem Comonomerenanteil von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Matrix A) herstellt) und
 - b) in einer zweiten Stufe in Anwesenheit der nach a) hergestellten Matrix A)
 - b₁) 0,5 bis 97 Gew.-% mindestens eines Alk-1-ens mit mindestens 3 C-Atomen und
 - b₂) 3 bis 99,5 Gew.-% Ethylen
 zu 5 bis 55 Gew.-% einer Copolymerphase B) umsetzt.
2. Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymerisaten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man
 - c) in einer weiteren Stufe, die sich an die Stufe a) oder an die Stufe b) anschließt,
 - c₁) 20,1 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Alk-1-ens mit mindestens 3 C-Atomen und
 - c₂) 0,1 bis 79,9 Gew.-% Ethylen,
 wobei die Menge an b₂) größer ist als an c₂),
 zu 0,1 bis 50 Gew.-% einer Copolymerphase C) umsetzt, wobei die Summe der Komponenten A), B) und C) 100 Gew.-% nicht überschreitet.
3. Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymerisaten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mehrphasigen Blockcopolymerisate aufgebaut sind aus
 - 45 bis 95 Gew.-% einer Matrix A) aus Propylen-Homopolymerisat und
 - 5 bis 55 Gew.-% einer Copolymerphase B)₁ aufgebaut aus b₁) 45 bis 80 Gew.-% Propylen und
 - b₂) 20 bis 55 Gew.-% Ethylen.
4. Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Metallocenkatalysatorsystem als aktive Bestandteile
 - a) einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹ bis R⁸ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 4- bis 7gliedriges-Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₆-Alkyl

als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste R⁴ und R¹, R¹ und R², R² und R³, R⁸ und R⁵, R⁵ und R⁶ oder R⁶ und R⁷ gemeinsam für ungesättigte, 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können,

R⁹ C₁- bis C₈-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₀-Aryl,

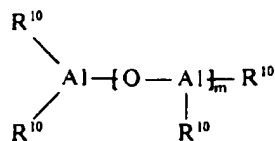
M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Lanthanide,

Y Silicium, Germanium, Zinn, Schwefel, Kohlenstoff,

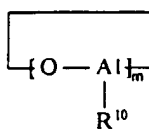
X Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₁- bis C₁₀-Alkoxy

und n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

b) sowie eine offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindung der allgemeinen Formel II bzw. III



(II)



(III)

wobei R¹⁰ eine C₁- bis C₁₀-Alkylgruppe bedeutet und m für eine Zahl von 5 bis 30 steht,

enthält.

5. Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymerisaten nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I

R⁹ für C₁- bis C₈-Alkyl,

M für Zirkonium oder Hafnium,

Y für Silicium, Germanium oder Kohlenstoff und

X für Chlor

steht.

6. Verfahren zur Herstellung von mehrphasigen Blockcopolymerisaten nach den Ansprüchen 4 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I

R¹ und R⁵ gleich sind und für Wasserstoff oder C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen stehen,

R⁴ und R⁸ gleich sind und für Wasserstoff eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen

R², R³, R⁶ und R⁷ die Bedeutung

R³ und R⁷ C₁- bis C₄-Alkyl

R² und R⁶ Wasserstoff

haben oder zwei benachbarte Reste R² und R³ sowie R⁶ und R⁷ gemeinsam für ungesättigte, 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

7. Verwendung der gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 erhaltenen mehrphasigen Blockcopolymerisate zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

8. Fasern, Folien und Formkörper, erhältlich aus den gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 erhaltenen mehrphasigen Blockcopolymerisaten als wesentliche Komponente.